

# 磁性核壳 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米材料的制备、表征及其抑菌性能研究

廖 凡<sup>1</sup>, 马剑琪<sup>1,2,3</sup>, 葛红光<sup>2,3</sup>

(陕西理工大学 1. 生物科学与工程学院; 2. 化学与环境工程学院; 3. 陕西省催化基础与应用重点实验室, 汉中 723001)

**摘 要:** 采用溶剂热法制备单分散的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 亚微米球, 分别用正硅酸乙酯(TEOS)和多巴胺(DA)为前体通过溶胶-凝胶法和自聚合法对 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 核表面进行修饰形成具有多层核壳结构的 PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 最外层为聚多巴胺(PDA)。采用原位还原法在 PDA 表面沉积均匀的银纳米粒子, 合成 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磁性复合粒子。采用透射电子显微镜(TEM)、X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线光电子能谱分析(XPS)、振动探针式磁强计(VSM)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对样品的形貌、结构等进行表征, 并研究其对大肠杆菌(*E. Coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. Aureas*)的抑菌性能。结果表明, 当 Ag 浓度在 0.6 mg/mL 时, Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对 *E. Coli* 和 *S. Aureas* 的抑菌率均在 92% 以上。除了优异的抑菌性能, 它具有很强的磁性, 可以通过外加磁场回收利用。

**关 键 词:** 磁性; 聚多巴胺; 纳米复合材料; 抑菌性能

中图分类号: O649 文献标识码: A

## Preparation, Characterization and Antimicrobial Activity of Core-satellite Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Composites

LIAO Fan<sup>1</sup>, MA Jian-Qi<sup>1,2,3</sup>, GE Hong-Guang<sup>2,3</sup>

(1. School of Biological Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China; 2. School of Chemical Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China; 3. Shaanxi Province Key Laboratory of Catalytic Fundamentals and Applications, Hanzhong 723001, China)

**Abstract:** Monodisperse submicron CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spheres were prepared by solvothermal method. Polydopamine-coated silica@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite particles were synthesized by combination of Sol-Gel process and *in situ* self-polymerization method, in which tetraethyl orthosilicate (TEOS) and dopamine were used as the precursor for silica and polydopamine (PDA), respectively. The PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites had a multilayer core-shell structure with PDA as the outermost layer shell. Then, numerous of silver nanoparticles were assembled on the surface of PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via the reduction of Ag<sup>+</sup> by the surface PDA on the composites. The morphology, structure, and composition of the composites were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectrometry (XPS), vibrating sample magnetometry (VSM), and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Antibacterial experiments indicated that the as-prepared composites could restrict up to 92% *Escherichia Coli* (*E. Coli*) and *Staphylococcus Aureus* (*S. Aureas*) at 0.6 mg/mL Ag. In addition, the composites showed a strong magnetic response to an externally applied magnetic field, so it could be reused.

收稿日期: 2016-07-18; 收到修改稿日期: 2016-09-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21373132) National Natural Science Foundation of China (21373132)

作者简介: 廖 凡(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: frank\_leon@163.com

通讯作者: 马剑琪, 教授. E-mail: jianqima@126.com

**Key words:** magnetic; polydopamine; nanocomposites; antibacterial activity

在过去几十年中,金属纳米粒子以其独特的光、电、磁和催化性能受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。近年来,银纳米粒子因具有良好的广谱杀菌性能及对哺乳动物组织无毒的特性,在生物医药领域表现出巨大的应用潜力<sup>[3-4]</sup>。但银纳米粒子由于比表面积和表面能高容易发生团聚而失去优异的物理化学性能,并且使用后难以回收和循环利用,进入水体后会造成二次污染<sup>[5]</sup>。

用超顺磁性亚微球作为载体,将银纳米粒子负载在其表面制备成磁性银复合纳米材料,在外加磁场作用下,就能实现材料的分离和回收。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 具有较强的磁性和热稳定性,但在酸性条件下容易被酸腐蚀而失去磁性,这限制了它的实际应用。 $\text{SiO}_2$ 化学性质稳定、生物兼容性强,易于进一步表面修饰,广泛用于磁性亚微球载体表面保护涂层<sup>[6-8]</sup>。将单质银负载在 $\text{SiO}_2$ 表面,不仅可以降低成本,而且可以扩大抗菌材料的应用范围<sup>[9]</sup>。但是,常规方法制备 Ag 纳米粒子负载在 $\text{SiO}_2$ 包覆的磁性亚微球表面都要用到额外的还原剂,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氯化亚锡、N,N-二甲基甲酰胺等,通过加热还原,不仅对环境造成污染,而且浪费大量能源<sup>[10-12]</sup>。

多巴胺(DA)具有良好的生物相容性和亲水性,近来,DA在常温下自聚合的性质得到了广泛的关注<sup>[13]</sup>。DA包含丰富的邻苯二酚和氨基官能团,在碱性水溶液中可自发进行氧化聚合形成聚多巴胺(PDA)牢固地粘附到各种材料的表面形成包覆层<sup>[14]</sup>。PDA包覆在材料表面可以提高复合材料在水中的分散性,同时PDA表面的氨基对贵金属离子所具有的吸附性及邻苯二酚的还原性,为材料表面次级反应提供了良好的反应平台,可以原位还原贵金属离子形成相应的纳米粒子<sup>[15-18]</sup>。

本研究以 $\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 为内核,常温下将DA自聚合到其表面,利用DA中氨基对 $\text{Ag}^+$ 的吸附性能和邻苯二酚的还原性能将银氨溶液中的 $\text{Ag}^+$ 原位还原成Ag纳米粒子,并固定到PDA表面形成 $\text{Ag/PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 磁性复合材料。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

乙二醇、乙醇、三氯化铁、氯化钴、柠檬酸钠、脲、正硅酸乙酯(TEOS)、硝酸银、氨水均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;多巴胺

(DA)和三羟甲基氨基甲烷(Tris),商品Ag NPs(Ag粒径约为12 nm)为分析纯,购于成都艾科达化学试剂有限公司。

### 1.2 复合材料的制备

在70 mL乙二醇中依次加入1.51 g三氯化铁,0.63 g氯化钴,0.16 g柠檬酸钠和4.2 g尿素,超声分散均匀后放到100 mL反应釜中,200℃下反应10 h,冷却至室温,用去离子水离心洗涤3次,得到深褐色的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 亚微球。再将其超声分散到300 mL乙醇和60 mL去离子水的混合溶液中,加入10 mL氨水后在超声状态下逐滴加入2 mL TEOS,持续超声2 h,用去离子水洗涤3次,50℃真空干燥得到核壳 $\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 亚微球。

取0.1 g多巴胺分散到Tris-HCl溶液中(50 mL, 10 mmol/L, pH=8.5),随后加入0.1 g $\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,室温下持续磁力搅拌反应24 h,去离子水洗涤3次,50℃真空干燥得到 $\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料。

将0.1 g制备的 $\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 分散到50 mL新制的银氨溶液中(10 mg/mL),在磁力搅拌下反应5 h,去离子水洗涤3次,50℃真空干燥10 h得到 $\text{Ag/PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合纳米材料。

### 1.3 物理性质表征

采用JEM-2010F型透射电子显微镜(TEM,日本电子公司),D/max 2000型X射线衍射仪(XRD,日本理学公司),PHI 5700 ESCA System型X射线光电子能谱仪(XPS,美国物理电子公司),7304型振动样品磁强计(VSM,美国Lake Shore公司)和ICPE-9000型ICP-OES发射光谱仪(日本岛津公司)对复合材料的微观形貌和性能进行表征。

### 1.4 抑菌实验

在 $\text{Ag/PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的抑菌性能测试中,选用革兰氏阴性菌*E.Coli*和革兰氏阳性菌*S.Aureas*作为测试菌,采用抑菌圈法和菌落计数法测试 $\text{Ag/PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合纳米材料的抑菌性能,无菌水为空白对照, $\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和商品Ag为参比。

抑菌圈法:按比例配成固体LB培养基,湿热法灭菌(温度120℃,时间20 min)。无菌操作将隔夜活化的*E.Coli*和*S.Aureas*用无菌生理盐水稀释到 $0.5 \times 10^6$  CFU/mL,均匀涂布在固体LB培养皿上。将灭菌后的材料按梯度浓度分散在无菌水中,将沾有各浓度材料的滤纸片放在涂过菌的固体LB培养皿上,在37℃的培养箱中培养12 h。

菌落计数法: 无菌操作将 *E.coli* 和 *S.aureas* 稀释到  $0.5 \times 10^4$  CFU/mL, 混合材料至含银浓度 0.6 mg/mL, 将混合液均匀涂布在固体 LB 培养皿上, 37 °C 培养 12 h。

$$\text{抗菌剂的抗菌效率计算: } \eta(\%) = \left( \frac{C-x}{C} \right) \times 100\%$$

式中  $\eta$  为抑菌率,  $C$  为对照组中菌落个数,  $x$  为含有不同抑菌材料的抑菌结果菌落数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的微观形貌

通过溶剂热法制备的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 如图 1(a)和 1(b)所示, 球型颗粒的平均直径约为 200 nm。再通过溶胶-凝胶法在 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的表面包覆一层 SiO<sub>2</sub> 外壳, 如图 1(c)和 1(d)所示, 所制备的 SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球几乎是单分散的, 并且 SiO<sub>2</sub> 包覆层非常均匀, 厚度略大于 20 nm。然后将其放入 DA 的 Tris-HCl 缓冲溶液 (pH=8.5) 中, 部分 DA 跟 Si-OH 基团反应形成 -Si-O-H<sub>3</sub>N<sup>+</sup> 离子对<sup>[18]</sup>, 吸附在亚微球表面。据报道, 多巴胺跟空气中的氧气作用进行聚合<sup>[18]</sup>, 在连续的机械搅拌作用下, 聚合优先发生在颗粒的表面。目前多巴胺确切的聚合机理尚不明确, 但很可能涉及到多巴胺中的邻苯二酚<sup>[19]</sup>。最终, 如图 1(e)和 1(f)所示, 形成了明显的 PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的三层结构, PDA 包覆层的厚度在 20 nm 左右, 分散均匀。此外, SiO<sub>2</sub> 包覆层和 PDA 包覆层的厚度可以通过改

变反应时间或反应物浓度来控制调节<sup>[19]</sup>。

聚多巴胺(PDA)结构中含有丰富的氨基将 Ag<sup>+</sup> 吸附到 PDA 表面, 其酚羟基将 Ag<sup>+</sup> 原位还原成 Ag 纳米颗粒并负载在载体表面。相对于将银直接负载到 SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 上的方法, 本方法不引入额外的还原剂, 反应步骤少, 反应条件温和, 并且制备的 Ag 纳米复合材料具有更好的抑菌性能。由图 1(g)和(h)看出, 在深色 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面有清晰的浅色 SiO<sub>2</sub> 和 PDA 涂层, 此外还有沉积在 PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 亚微球表面分布均匀的 Ag 纳米颗粒, 由于还原反应发生在固-液界面, 在溶液中没有发现单个的 Ag 纳米颗粒, 这表明形成的银纳米微粒完全沉积在 PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面。

通过 ICP 对银元素进行定量分析, 结果显示复合材料中银含量为 11.9wt%。

### 2.2 复合材料的晶相

图 2 是 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图谱。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 XRD 图谱(图 2 谱线 a)出现的各衍射峰与标准卡片(JCPDS 22-1086)的衍射峰一致, 分别对应尖晶石结构 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(440)和(511)晶面, 没有出现其他杂质峰, 表明制备的产物为尖晶石结构的纳米晶体。相同的衍射峰也出现在 PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图谱中(图 2 谱线 b), 由于 PDA@SiO<sub>2</sub> 非晶涂层的影响, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 峰强度有所减弱。图 2 谱线 c 为 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 XRD 图谱, 可以看出, 谱线中不仅出现尖晶

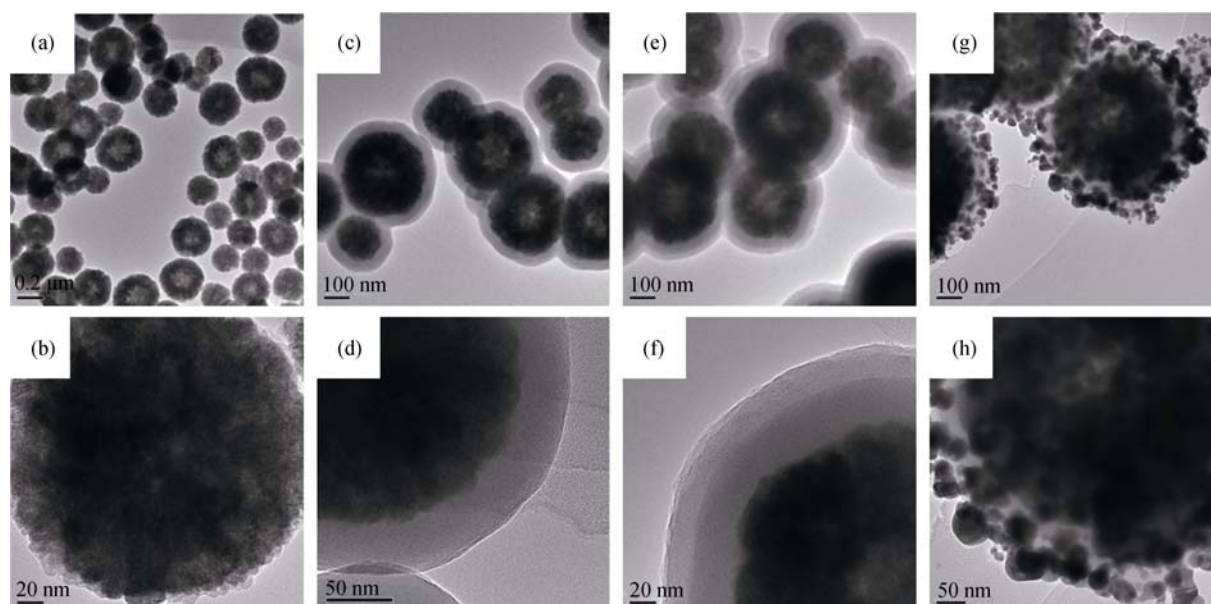


图1 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(a, b), SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(c, d), PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(e, f)和 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g, h)样品的透射电镜照片  
Fig. 1 TEM images of magnetic nanoparticles (a, b), silica-coated magnetic nanoparticles (c, d), polydopamine coated SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (e, f) and Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (g, h) NPs

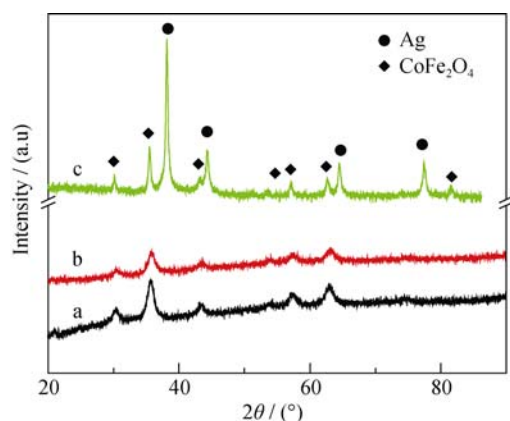


图 2  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (a)、 $\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (b) 和  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (c)样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (a),  $\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (b) and  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (c) particles

石结构  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的衍射峰, 还在  $2\theta=38.1^\circ$ 、 $44.3^\circ$ 、 $64.5^\circ$  和  $77.5^\circ$  处出现 4 个新的衍射峰, 归属为面心立方结构  $\text{Ag}$ (JCPDS 4-0783)(111)、(200)、(220)和(311)晶面的特征衍射峰, 由此表明,  $\text{Ag}$  纳米粒子被成功地固定在  $\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  表面, 这与分析结果一致。

### 2.3 复合材料的微观结构

为了研究样品表面元素组成及价态, 对制备的  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  样品进行 XPS 分析。图 3(a)为样品的 XPS 全谱, 各峰位分别对应  $\text{Ag}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{C}$  和  $\text{O}$  四种元素。图 3(b)中为  $\text{N}1s$  的 XPS 谱线, 电子结合能为  $399.7\text{eV}$  处峰对应  $-\text{N}-\text{H}$ , 证明在  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的外层有  $\text{DA}$  的聚合。从图 3(c)可以看出,  $\text{Ag}$  元素的电子结合能为  $368\text{eV}$  和  $374\text{eV}$ , 而金属  $\text{Ag}$  的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  的电子结合能为  $368.2\text{eV}$  和  $374.2\text{eV}$ 。在  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  中, 金属  $\text{Ag}$  的  $3d$  电子结合能向低能量方向偏移, 可能是因为少量  $\text{Ag}$  以  $\text{Ag}^+$  形式存在于复合材料表面, 离子态  $\text{Ag}^+$  的  $\text{Ag}3d$  轨道的电子结合能比零价态

$\text{Ag}$  的电子结合能低。XPS 的检测深度通常在  $10\text{nm}$  以内, 所以没有检测到  $\text{Fe}$  和  $\text{Co}$  结合能, 这进一步支持复合材料中  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  核被完全包裹在  $\text{PDA}@\text{SiO}_2$  的壳内, 与上述 TEM 和 XRD 分析结果一致。

### 2.4 复合材料的饱和磁强度

实验采用 VSM 对样品进行磁性表征, 图 4 显示  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的饱和磁强度( $M_s$ )是  $60.9\text{Am}^2/\text{kg}$ 。在其表面包覆了非磁性的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{PDA}$  后的  $M_s$  值约为  $42.1\text{Am}^2/\text{kg}$ 。在  $\text{PDA}$  层表面原位还原负载了  $\text{Ag}$  纳米粒子后的复合材料  $M_s$  值约为  $35.2\text{Am}^2/\text{kg}$ 。这是由于  $\text{PDA}@\text{SiO}_2$  和  $\text{Ag}$  纳米均无磁性, 导致复合材料的  $M_s$  值有所降低, 但是从  $M-H$  曲线可以看出纳米复合材料依然具有很高的磁饱和强度。将样品均匀分散在锥形瓶中, 在外加磁铁作用下  $120\text{s}$  后样品聚集到近磁铁一侧(图 4), 证明其具有良好的磁性, 可以在外加磁场的作用下从反应体系中进行分离和回收, 并通过摇晃可使其重新分散均匀。

### 2.5 纳米复合材料的抑菌性能

图 5 是抑菌圈法的实验结果,  $\text{O}$  为无菌水,  $\text{A}$  为  $\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{B}$  为  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}$  为商品  $\text{Ag}$  NPs。如图 5 所示, 沾有材料  $\text{B}$  和  $\text{C}$  的滤纸片周围没有细菌, 形成了明显的抑菌圈, 说明  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{Ag}$  NPs 都具有很强的抑菌性能。抑菌圈的大小如表 1 所示, 可以看出  $\text{Ag}$  NPs 和  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  浓度越大, 抑菌能力越强。银系抑菌剂对革兰氏阴性菌和阳性菌均具有很明显的抑菌作用, 因为纳米  $\text{Ag}$  与氧气反应释放的  $\text{Ag}^+$  可以与细菌细胞膜上的巯基蛋白质反应, 破坏细胞膜结构, 改变细胞液组分, 影响 DNA 翻译, 从而杀死细菌<sup>[20-21]</sup>。

图 6 是菌落计数法实验结果, 无菌水作为空白对照,  $\text{Ag}$  NPs 和  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的银浓度均为  $0.6\text{mg/mL}$ 。图 6(a)中对照组无菌水中有菌落 136 个,  $\text{Ag}$  NPs 中有 42 个,  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$

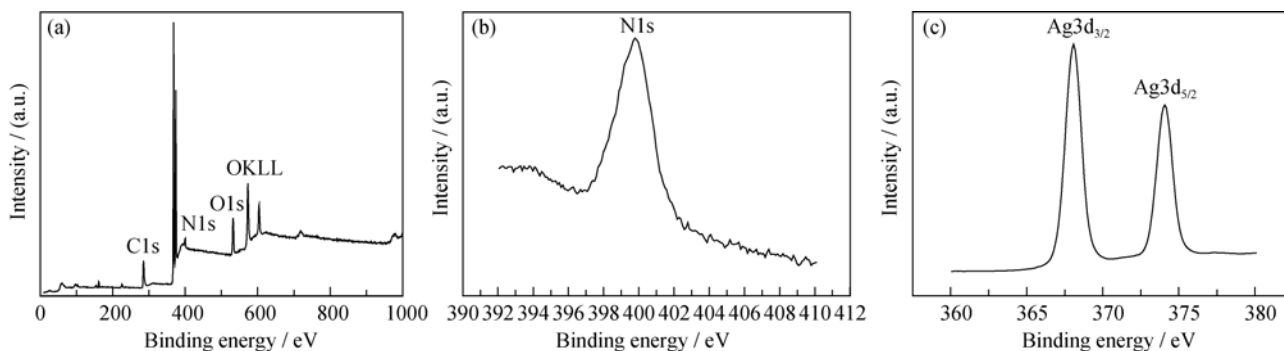


图 3  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  样品的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of the  $\text{Ag}/\text{PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  NPs



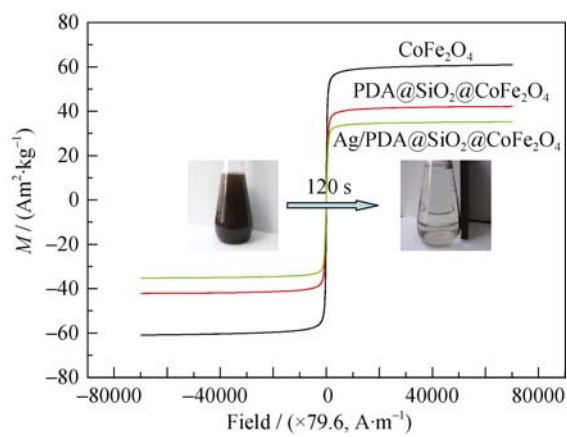


图 4 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的饱和磁化强度

Fig. 4 Hysteresis loops of the magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core, PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NPs

中有 10 个, Ag NPs 和 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对 *E.Coli* 的抑菌率分别是 69.1% 和 92.6%; 图 6(b) 中对对照组无菌水中有菌落 150 个, Ag NPs 中有 20 个, Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中有 10 个, Ag NPs 和 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对 *S.Aureas* 的抑菌率分别是 86.7% 和 93.3%, 对同种细菌 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的抑菌能力更强。这是由于商品 Ag NPs 易团聚, 表面能降低, 抑菌能力下降, 而以 PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为载体合成的核壳型复合材料, 银均匀分布在载体表面且未发生团聚, 相比商品 Ag NPs 具有更大的比表面积, 更容易与细菌的细胞壁结合而显出更强的抑菌能力。此外, 在外加磁场作用下对菌悬液中的抑菌材料进行回收, 洗涤后通过菌落计数法对其抑菌性能进行验证, 重复 3 次, 发现其抑菌性能无明显变化。

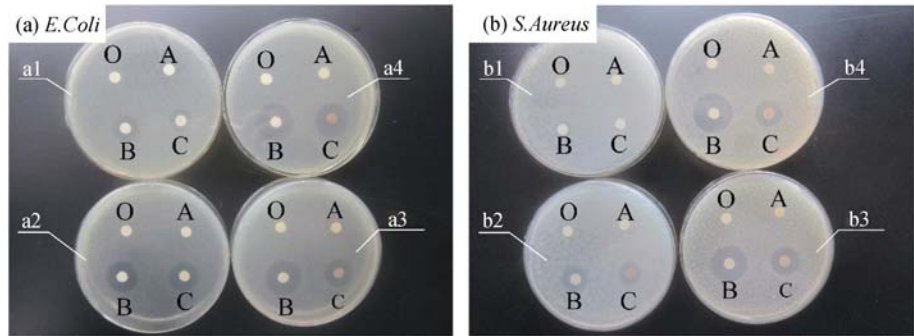


图 5 无菌水、PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和商品 Ag 滤纸片扩散抑菌图

Fig. 5 Inhibition zones of Sterile water, PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ag NPs against (a) *E.Coli* and (b) *B.Subtilis* (a1-a4, b1-b4 samples containing Ag at concentrations of 0.2, 0.4, 0.6, and 0.8 mg/mL)

表 1 Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和商品 Ag 抑菌圈尺寸

Table 1 Inhibition zone diameters of the Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ag NPs against *E.coli* and *S.aureas* (Diffusion (cm) = final inhibition zonediameter(cm)-initial diameter(cm))

Concentration/(mg·mL <sup>-1</sup> )	<i>E.coli</i> Inhibition zones/cm		<i>B.subtilis</i> Inhibition zones/cm	
	B	C	B	C
0.2	0.5	0.3	0.2	0.1
0.4	0.7	0.5	0.4	0.2
0.6	0.8	0.6	0.8	0.5
0.8	1.0	0.8	1.1	0.7

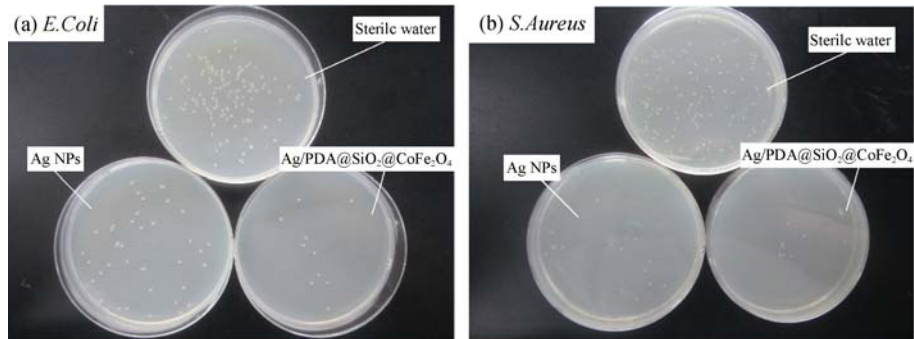


图 6 无菌水、Ag/PDA@SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和商品 Ag 菌落计数法抑菌图

Fig. 6 Images of colonies on MH agar plates cultured of *E.Coli* and *B.Subtilis*

### 3 结论

多巴胺通过自聚合反应包覆到  $\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  表面, 再将  $\text{Ag}^+$  原位还原沉积到 PDA 表面, TEM 结果显示负载的 Ag 大小均一、分布均匀。由于  $\text{Ag/PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  不易团聚, 具有更大的比表面积, 在抑菌试验中对革兰氏阴性菌和阳性菌表现出很高的抑菌效果, 抑菌率均在 92% 以上; 在相同 Ag 浓度下,  $\text{Ag/PDA}@\text{SiO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的抑菌能力明显强于 Ag NPs。复合材料具有磁性内核且抑菌寿命长, 可循环使用, 使其不仅可以应用到生物医药材料, 也适用于污水杀菌处理等领域。

### 参考文献:

- [1] HOLMES J D, LYONS D M, ZIEGLER K J. Supercritical fluid synthesis of metal and semiconductor nanomaterials. *Chemistry*, 2003, **9**(10): 2145–2151.
- [2] VERIANSYAH B, KIM J D, MIN B K, *et al.* Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol. *the Journal of Supercritical Fluids*, 2010, **52**: 76–83.
- [3] GHODAKE G, LIM S R, LEE D S. Casein hydrolytic peptides mediated green synthesis of antibacterial silver nanoparticles. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2013, **108**(4): 147–151.
- [4] VAIDYANATHAN R, KALISHWARALAL K, GOPALRAM S, *et al.* Nanosilver—the burgeoning therapeutic molecule and its green synthesis. *Biotechnology Advances*, 2009, **27**(6): 924–937.
- [5] BORM P J, ROBBINS D, HAUBOLD S, *et al.* The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Particle & Fibre Toxicology*, 2006, **3**(3): 1–35.
- [6] WANG D P, ZENG H C. Creation of interior space, architecture of shell structure, and encapsulation of functional materials for mesoporous  $\text{SiO}_2$  spheres. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(22): 4886–4899.
- [7] HOFFMANN F, CORNELIUS M, MORELL J, *et al.* Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**: 3216–3251.
- [8] YIN H, YE Y, ZHANG Y, *et al.* Phosphate removal from wastewater by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **198**(2): 362–369.
- [9] DONG Y, LIU T, SUN S, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{SiO}_2$ /polydopamine/Ag nanocomposites with long-term antibacterial activity. *Ceramics International*, 2014, **40**(4): 5605–5609.
- [10] CHI Y, YUAN Q, LI Y, *et al.* Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012, **383**(1): 96–102.
- [11] LV B, XU Y, TIAN H, *et al.* Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles and its application in surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183**(12): 2968–2973.
- [12] LI L, CHOO E S G, TANG X, *et al.* Ag/Au-decorated  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  composite nanospheres for catalytic applications. *Acta Materialia*, 2010, **58**(11): 3825–3831.
- [13] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, *et al.* Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, 2007, **318**(5849): 426–430.
- [14] ZHANG L, WU J, WANG Y, *et al.* Combination of bioinspiration: a general route to superhydrophobic particles. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(24): 9879–9881.
- [15] LIU Y, AI K, LU L. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(9): 5057–5115.
- [16] ZHANG M, ZHENG J, ZHENG Y, *et al.* Preparation, characterization and catalytic activity of core–satellite Au/Pdop/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanocomposites. *RSC Advances*, 2013, **3**(33): 13818–13824.
- [17] LIU X C, WANG G C, LIANG R P, *et al.* Environment-friendly facile synthesis of Pt nanoparticles supported on polydopamine modified carbon materials. *J. mater. chem. a*, 2013, **1**(1): 3945–3953.
- [18] ZHANG M, ZHANG X, HE X, *et al.* A self-assembled polydopamine film on the surface of magnetic nanoparticles for specific capture of protein. *Nanoscale*, 2012, **4**(10): 3141–3147.
- [19] WANG W, JIANG Y, LIAO Y, *et al.* Fabrication of silver-coated silica microspheres through mussel-inspired surface functionalization. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, **358**(2): 567–574.
- [20] LI W R, XIE X B, SHI Q S, *et al.* Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli*. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2010, **85**(4): 1115–1122.
- [21] SUN H, LI G, NIE X, *et al.* Systematic approach to in-depth understanding of photoelectrocatalytic bacterial inactivation mechanisms by tracking the decomposed building blocks. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16): 9412–9419.